

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-265716

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/02

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 10-065674

(71)Applicant : DENSO CORP

(22)Date of filing : 16.03.1998

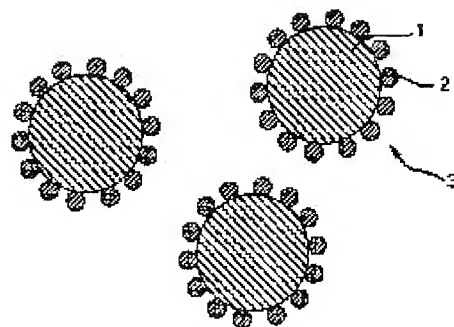
(72)Inventor : SHINKAI RYUICHIRO
UESHIMA HIROSHI

(54) NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart high energy density and high output density to a lithium secondary battery provided with electrolyte, and to maintain the energy density and output density of the battery as they are high even at a heavy load time.

SOLUTION: This negative electrode active material for lithium secondary battery is used for a lithium secondary battery comprising a positive electrode emitting and storing lithium ions, a negative electrode storing and emitting the lithium ions emitted from the positive electrode, and electrolyte intervening between the positive electrode and the negative electrode and moving the lithium ions, and comprises composite particles 3 comprising granular mother particles 1 storing and emitting the lithium ions, and granular child particles 2 comprising carbon integrated with the mother particles 1 thereon and having smaller diameters than those of the mother particles 1. Its manufacturing method is consisted of a mixing process and a mechanochemical treatment process.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-265716

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 B
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 D
4/04		4/04 A
10/40		10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)		

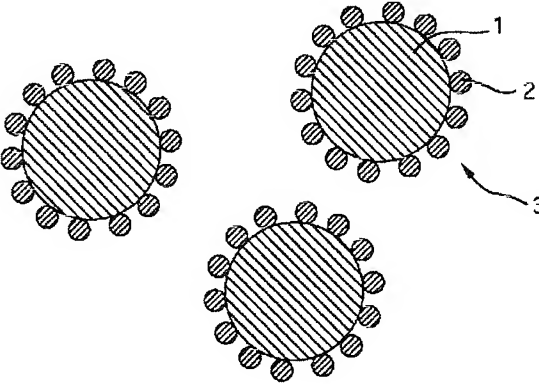
(21) 出願番号	特願平10-65674	(71) 出願人	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 3月16日	(72) 発明者	新開 竜一郎 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会 社デンソー内
		(72) 発明者	上嶋 啓史 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会 社デンソー内
		(74) 代理人	弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】電解液を備えるリチウム二次電池に、高エネルギー密度及び高出力密度を与えることができ、高負荷時においても電池のエネルギー密度及び出力密度を高いまま維持させることのできるリチウム二次電池用負極活物質及びその製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極と、該正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極と、該正極及び該負極の間に介在して該リチウムイオンを移動させる電解液とから構成されるリチウム二次電池に用いられる負極活物質であって、前記リチウムイオンを吸蔵及び放出できる粒状の母粒子1と、母粒子1の表面に一体化された母粒子1よりも粒子径の小さな炭素によりなる粒状の子粒子2とから構成される複合粒子3よりなる。また、その製造方法は、混合工程とメカノケミカル処理工程とからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極と、該正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極と、該正極及び該負極の間に介在して該リチウムイオンを移動させる電解液とから構成されるリチウム二次電池に用いられる負極活物質であって、前記リチウムイオンを吸蔵及び放出できる粒状の母粒子と、該母粒子の表面に一体化された該母粒子よりも粒子径の小さな炭素によりなる粒状の子粒子とから構成される複合粒子よりなることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項2】 前記粒子はアモルファスカーボンによりなる請求項1記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項3】 前記アモルファスカーボンは、ケッチェンブラック及びアセチレンブラックの少なくとも一方である請求項2記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項4】 前記母粒子は黒鉛によりなる請求項1記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項5】 前記粒子は、 $(\text{子粒子の全重量} / (\text{母粒子の全重量} + \text{子粒子の全重量}) \times 100)$ の値にして3〜5重量%含まれる請求項1記載のリチウム二次電池用負極活物質。

【請求項6】 リチウムイオンを吸蔵及び放出できる粒状の母粒子と、該母粒子の表面に一体化された該母粒子よりも粒子径の小さな炭素によりなる粒状の子粒子とから構成される複合粒子よりなるリチウム二次電池用負極活物質の製造方法であって、前記母粒子の粉末と前記子粒子の粉末とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合粉末に圧縮力及びせん断力を加えることにより、該母粒子の表面に該子粒子を一体化させて前記複合粒子を得るメカノケミカル処理工程とからなることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の負極に用いられる負極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ノート型コンピューターや携帯電話などの電子機器、又は自動車のバッテリーとして利用できる二次電池の開発が盛んである。こうした二次電池には、小型でかつ軽量でありながら大容量・高出力をもつこと、すなわち高エネルギー密度及び高出力密度をもつことが要求されている。最近、このような性能をもつ二次電池として、リチウム二次電池が特に注目されている。

【0003】リチウム二次電池は、リチウムイオンを放出及び吸蔵できる正極と、この正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出できる負極と、両電極間に介在してリチウムイオンを移動させる電解液とから構成す

ることができる。このようなリチウム二次電池の負極に用いられる負極活物質として、従来より、核となる結晶性の高い炭素材料の表面をほぼ一様な膜厚の炭素質被膜で覆ったものがある。例えば、特開平4-368778号公報では、結晶性の高い炭素質材料によりなる核の表面に、プロパンガスを熱分解することにより炭素質被膜を形成した負極活物質が開示されている。また、特開平4-370662号公報では、炭素質材料によりなる核の表面に、パラフィン及びオレフィンなどの有機化合物を気相で熱分解することにより炭素質被膜を形成した負極活物質が開示されている。

【0004】ところで、最近の電子機器及び自動車の高性能化に伴って、大電流を放電させる電池が必要となってきた。しかし、従来のリチウム二次電池用負極活物質が用いられている電池は、大電流を放電させる時（高負荷時）においては、エネルギー密度及び出力密度を十分に高いまま維持することができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極と、該正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極と、該正極及び該負極の間に介在して該リチウムイオンを移動させる電解液とから構成されるリチウム二次電池に、高エネルギー密度及び高出力密度を与えることができ、高負荷時においても電池のエネルギー密度及び出力密度を高いまま維持させることのできるリチウム二次電池用負極活物質を提供することを目的とする。また、このリチウム二次電池用負極活物質を容易に高純度で製造することのできる製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、リチウムイオンを放出及び吸蔵する正極と、該正極から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出する負極と、該正極及び該負極の間に介在して該リチウムイオンを移動させる電解液とから構成されるリチウム二次電池に用いられる負極活物質であって、前記リチウムイオンを吸蔵及び放出できる粒状の母粒子と、該母粒子の表面に一体化された該母粒子よりも粒子径の小さな炭素によりなる粒状の子粒子とから構成される複合粒子よりなることを特徴とする。

【0007】電解液を備えるリチウム二次電池では、全ての電解液が充放電に寄与しているわけではなく、特に高負荷時には、電極の界面付近に存在する電解液が主として充放電に寄与している。それゆえ、高負荷時における放電容量には、活物質と電解液との接触面積が大きく影響する。すなわち、電極の比表面積及び吸油量が大きいほどリチウムイオンがスムーズにインターカレート及びデインターカレートすることができるようになり、電池の放電容量が高くなる。

【0008】複合粒子の表面は、大きな比表面積を有する子粒子が主として形成している。それゆえ、複合粒子は、母粒子のみからなる粒子や、母粒子の表面を均一な膜厚の被膜で覆った粒子に比べて大きな比表面積を有する。すなわち、本発明のリチウム二次電池用負極活物質を負極に用いれば、その負極の電解液と接する比表面積が、従来のリチウム二次電池用負極活物質を用いた場合に比べて大きくなる。

【0009】従って、本発明のリチウム二次電池用負極活物質を用いた電池では、高負荷時においても電池のエネルギー密度及び出力密度が、従来のリチウム二次電池用負極活物質を用いた電池に比べて高いまま維持される。また、上記課題を解決する本発明のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法は、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる粒状の母粒子と、該母粒子の表面に一体化された該母粒子よりも粒子径の小さな炭素によりなる粒状の子粒子とから構成される複合粒子よりなるリチウム二次電池用負極活物質の製造方法であって、前記母粒子の粉末と前記子粒子の粉末とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合粉末に圧縮力及びせん断力を加えることにより、該母粒子の表面に該子粒子を一体化させて前記複合粒子を得るメカノケミカル処理工程とからなることを特徴とする。

【0010】このリチウム二次電池用負極活物質の製造方法では、混合工程において、母粒子の粉末中に子粒子の粉末が分散し、母粒子の表面に多数の子粒子が付着する。そして、続くメカノケミカル処理工程において、外部から加えられる圧縮力及びせん断力により、子粒子が母粒子の表面に押し付けられ、さらにこのとき発生する熱により母粒子と子粒子とが融合する（メカノケミカル反応）。

【0011】本製造方法では、母粒子及び子粒子のそれぞれの粉末の他に、母粒子と子粒子とを接着させる接着剤などを使用しなくてもよい。母粒子及び子粒子のみからなる純粋な複合粒子を得ることができる。それゆえ、このリチウム二次電池用負極活物質の製造方法では、前記本発明のリチウム二次電池用負極活物質を高純度で製造することができる。

【0012】また、結晶性の高い材料を核として、その表面に有機物を熱分解して複合粒子を形成するという他の方法よりも、短時間で処理が行えることから、製造費用がより安価となる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、以下の形態を有する母粒子及び子粒子により構成される複合粒子よりなる。子粒子は、母粒子の全表面に一体化されていてもよいし、母粒子の表面の一部に一体化されていてもよい。母粒子の材質については特に限定されるものではなく、金属リチウムやリチウム合金、炭素材料などを用いることができるが、特に結晶性

の高い黒鉛によりなることが好ましい。こうした黒鉛としては天然黒鉛、黒鉛化炭素等を用いることができる。

【0014】母粒子の形状も特に限定されるものではなく、球状、塊状、鱗片状、繊維状等の形状を有するものを用いることができる。中でも球形あるいは球形に近い形状ものは、その表面が滑らかであるために、子粒子を一体化させやすくなり、表面に多量の子粒子を一体化することができる。母粒子の粒の大きさについても特に限定されるものではないが、その平均粒径が $1\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $1\mu\text{m}$ 未満の平均粒径は、子粒子径に近い粒径であるため、複合粒子を形成しにくくなる。反対に、 $50\mu\text{m}$ を超える平均粒径は、この負極活物質が含まれる合剤を集電体に塗布する際に、所定の膜厚以下で均一に塗布できなくなるため好ましくない。

【0015】一方、前記子粒子は炭素よりなる他は特に限定されるものではないが、アモルファスカーボンによりなることが好ましい。電解液にエチレンカーボネート（EC）等の有機溶媒が用いられる場合、黒鉛など結晶性の高い炭素材料では充放電を繰り返すうちに電解液と反応してしまい、放電容量が低下してしまうことがある。そこで、このような黒鉛と反応性の高い有機溶媒が電解液に用いられる場合には特に、結晶性の低いアモルファスカーボンによりなることが好ましい。

【0016】また、このアモルファスカーボンは、ケッチェンブラック及びアセチレンブラックの少なくとも一方であることが好ましい。ケッチェンブラック及びアセチレンブラックは、アモルファスカーボンの中でも比較的安価な材料である。ところで、活物質の周囲に電解液をどれだけ保液できるかという電解液の保液性は、DBP吸油量によって推量することができる。このDBP吸油量は、フタル酸ジブチル液をどれほど吸収できるかを示す量である。DBP吸油量の値が大きいほど電解液を多量に保液することができる。一般のカーボンブラックのDBP吸油量は $20\sim 200\text{ml}/100\text{g}$ であるのに対し、ケッチェンブラックのDBP吸油量は $495\text{ml}/100\text{g}$ であり、アセチレンブラックのDBP吸油量は $190\text{ml}/100\text{g}$ である。従って、ケッチェンブラック及びアセチレンブラックは、カーボンブラックの中でも比較的大きなDBP吸油量を有するため、活物質の周囲に大量に電解液を保液でき、活物質の周囲を包み込むことで Li イオンのインターカレート及びデインターカレートを容易にする。

【0017】子粒子の形状も特に限定されるものではなく、球状、塊状、鱗片状、繊維状等の形状を有するものを用いることができる。子粒子の粒の大きさについても、母粒子より小さいことの他は特に限定されるものではないが、その平均粒径は $10\sim 100\text{nm}$ であることが好ましい。 10nm 未満の平均粒径は、粒径が細かすぎて、処理中に飛散しやすい。それゆえ、母粒子に融合しにくくなって好ましくない。反対に、 100nm を超

える平均粒径は、母粒子径に近くなって、母粒子に一体化させることができる。

【0018】本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、結着剤などを用い、銅箔などの集電体上に塗布されて負極を構成することができる。このとき、本発明のリチウム二次電池用負極活物質を単独で用いることが好ましいが、他の公知の負極活物質とともに用いてもよい。また、本発明のリチウム二次電池用負極活物質では、前記子粒子は、 $(\text{子粒子の全重量} / (\text{母粒子の全重量} + \text{子粒子の全重量}) \times 100)$ の値にして3〜5重量%含まれることが好ましい。子粒子の含有量をこのように限定することにより、リチウムイオンを特に母粒子に対してスムーズにインターカレート及びデインターカレートさせることができるようになり、高負荷時における放電容量を特に大きくすることができる。

【0019】次に本発明のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法について説明する。混合工程は、母粒子の粉末と子粒子の粉末とを混合する工程である。母粒子及び子粒子の形態については、先述の本発明のリチウム二次電池用負極活物質の形態で述べたものとしてことができ、それぞれ公知の調製方法で得られた粉末を用いることができる。それぞれの粉末の配合量については、所望のリチウム二次電池用負極活物質の形態に応じて適宜選択する。

【0020】メカノケミカル処理工程は、混合工程で得られた混合物に圧縮力及びせん断力を加える工程である。圧縮力及びせん断力を加える方法については特に限定されるものではない。このとき、圧縮力及びせん断力の大きさについては、母粒子の粉末と子粒子の粉末との配合量などに応じて適宜選択する。

【0021】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

(実施例1-1) 本実施例のリチウム二次電池用負極活物質は、図1に示されるように、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)によりなる母粒子1と、母粒子1の表面に一体化された母粒子1よりも粒子径の小さなケッチェンブラック(KB)によりなる粒状の子粒子2とから構成される複合粒子3よりなる。このリチウム二次電池用負極活物質は、本発明のリチウム二次電池用負極活物質の製造方法により、以下のようにして製造した。

【0022】先ず、混合工程では、MCMBの粉末及びKBの粉末を97:3の重量比で、すなわち負極活物質中の子粒子2の含有量が $(\text{子粒子2の全重量} / (\text{母粒子1の全重量} + \text{子粒子2の全重量}) \times 100)$ の値にして3重量%となるように、それぞれ所定量用意して混合した。続いてメカノケミカル処理工程では、図2に概略的に示される圧縮摩砕式粉碎機10を用いることにより、混合工程で得られた混合粉末をメカノケミカル処理して本実施例の負極活物質を得た。

【0023】圧縮摩砕式粉碎機10は、所定の内周径および軸方向長さの内部空間11をもつ回転ドラム12と、この回転ドラム12の内部の固定軸13に固定され、回転ドラム12の内面近くまで延びて先端に半円形状のインナーピース14をもつ第1アーム15と、この第1アーム15の回転後方に所定角度を隔てて固定軸13に固定され、回転ドラム12の内面近くまで延びて先端に爪状のスクレーパ16をもつ第2アーム17とで構成されている。

【0024】この圧縮摩砕式粉碎機10では、図3に示すように、回転ドラム12内にMCMB及びKBの混合粉末を設置して回転ドラム12を回転させると、回転ドラム12の内周面とインナーピース14とから混合粉末に圧縮力及びせん断力が加えられる。このとき、メカノケミカル反応により、母粒子1の表面に子粒子2が一体化する。その後、回転ドラム12の内周面にへばりついた混合粉末は、スクレーパ16でかき落とされ、回転ドラム12の回転に伴って再び圧縮力及びせん断力が加えられる。

【0025】本実施例では、回転ドラム12の回転数を1500rpmとし、かつ回転時間(メカノケミカル処理時間)を20分としてドラム12を回転させることにより、母粒子1の表面に子粒子2が次々に一体化して複合粒子3が形成された。このときの複合粒子の形成モデルを図4に示す。図4(a)には、混合工程において、母粒子1の表面に子粒子2が付着している様子を示した。図4(b)には、メカノケミカル処理工程において、母粒子1の表面に付着した子粒子2に対し、圧縮力Fc及びせん断力Fsが加えられている様子を示した。こうして図1に示される複合粒子3よりなるリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例1-2) 本実施例では、メカノケミカル処理時間を40分とする他は実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例1-3) 本実施例では、メカノケミカル処理時間を60分とする他は実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例2-1) 本実施例では、混合工程において、MCMBの粉末及びKBの粉末を95:5の重量比で、すなわち負極活物質中の子粒子の含有量が、 $(\text{子粒子の全重量} / (\text{母粒子の全重量} + \text{子粒子の全重量}) \times 100)$ の値にして5重量%となるように、それぞれ所定量用意して混合した他は、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例2-2) 本実施例では、メカノケミカル処理時間を40分とする他は実施例2-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例2-3) 本実施例では、メカノケミカル処理時間を60分とする他は実施例2-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例3-1) 本実施例では、混合工程において、MCMBの粉末及びKBの粉末を90:10の重量比で、すなわち負極活物質中の子粒子の含有量が、(子粒子の全重量/(母粒子の全重量+子粒子の全重量) $\times 100$)の値にして10重量%となるように、それぞれ所定量用意して混合した他は、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例3-2) 本実施例では、メカノケミカル処理時間を40分とする他は実施例2-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例3-3) 本実施例では、メカノケミカル処理時間を60分とする他は実施例2-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例4-1) 本実施例では、混合工程において、ケッチェンブラックの代わりにアセチレンブラック(AB)を用い、MCMBの粉末及びABの粉末を97:3の重量比で、すなわち、負極活物質中の子粒子の含有量が、(子粒子の全重量/(母粒子の全重量+子粒子の全重量) $\times 100$)の値にして3重量%となるように、それぞれ所定量用意して混合した他は、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例4-2) 本実施例では、メカノケミカル処理時間を40分とする他は実施例4-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(実施例4-3) 本実施例では、メカノケミカル処理時間を60分とする他は実施例4-1と同様にしてリチウム二次電池用負極活物質を得た。

(比較例1) 本比較例では、MCMBをそのままリチウム二次電池用負極活物質とした。

(比較例2) 本比較例では、MCMBのみを実施例1と同様にしてメカノケミカル処理し、リチウム二次電池用負極活物質とした。

(比較例3) 本比較例では、MCMBの粉末及びKBの粉末を97:3の重量比で、すなわち、負極活物質中の子粒子の含有量が、(子粒子の全重量/(母粒子の全重量+子粒子の全重量) $\times 100$)の値にして3重量%となるように、それぞれ所定量用意して混合し、得られた混合物をそのままリチウム二次電池用負極活物質とした。

〔リチウム二次電池の作製〕以上で得られた各リチウム二次電池用負極活物質を用い、図5に示されるコイン型のリチウム二次電池をそれぞれ作製した。

【0026】このリチウム二次電池は、リチウムイオンを放出及び吸蔵できる正極10と、正極10から放出されたリチウムイオンを吸蔵及び放出できる炭素材料よりなる負極20と、電解液30、30とを備えるコイン型のリチウムイオン二次電池である。正極10、負極20及び非水電解液30、30は、それぞれステンレスによりなる正極ケース40及び負極ケース50内に収納されている。正極10と負極20との間には、ポリエチレン

製の微多孔絶縁膜によりなるセパレータ60が介在している。正極ケース40及び負極ケース50の開口端は、ポリプロピレンによりなるガスケット70、70によって封止されている。

【0027】正極10は、アルミニウムよりなる正極集電体10aと、正極集電体10a上に形成され、リチウムマンガニ酸化物(LiMn_2O_4)が含まれる正極活物質層10bとから構成される。負極20は、銅箔よりなる負極集電体20aと、負極集電体20a上に前記のリチウム二次電池用負極活物質と結着剤とを混合した合剤が塗布されて形成された負極活物質層20bとから構成される。図6に、実施例1-2のリチウム二次電池用負極活物質が用いられている負極20の構成を示す。また、図7に、比較例1のリチウム二次電池用負極活物質が用いられている負極20の構成を示す。

【0028】非水電解液30は、それぞれ同体積のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを混合して得られた溶媒に、電解質として LiPF_6 を1モル/リットルの濃度で溶解して調製したものである。

〔充放電試験〕以上で作製された各リチウム二次電池について、電流密度が $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流、4.2Vの定電圧で合計4.5時間充電した後、電流密度が $1\sim 12\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で放電を行った。このとき、所定の電流密度における放電容量をそれぞれ測定した。

【0029】実施例1-2のリチウム二次電池用負極活物質を用いた電池と、比較例1のリチウム二次電池用負極活物質を用いた電池とでそれらの負荷特性を比較するため、放電容量が $1\text{mA}/\text{cm}^2$ のときの放電容量を1として、電流密度を順次大きくしたときの放電容量比を求めた。図8に、それぞれの電池について電流密度と放電容量比との関係を示す。

【0030】図8より、実施例1-2のリチウム二次電池用負極活物質を用いた電池では、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ を超える電流密度となっても、比較例1のリチウム二次電池用負極活物質を用いた電池に比べて高い放電容量比を維持していることがわかる。すなわち、実施例1-2のリチウム二次電池用負極活物質は、リチウム二次電池に高エネルギー密度及び高出力密度を与え、高負荷時においても、比較例1のリチウム二次電池用負極活物質よりも電池のエネルギー密度及び出力密度を高いまま維持させていることがわかる。

【0031】また、他の実施例及び比較例についても、放電電流が $4\text{mA}/\text{cm}^2$ のときの放電容量(C4)と放電容量が $1\text{mA}/\text{cm}^2$ のときの放電容量(C1)との放電容量比(C4/C1)を求めた。 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電電流は比較的大きな電流密度をもつ大電流である。表1に、その測定結果を示す。

【0032】

【表1】

	母粒子	子粒子	子粒子の含有 量(重量%)	処理時間 (分)	放電容量比 (C4/C1)
実施例1-1	MCMB	KB	3	20	0.66
実施例1-2				40	0.76
実施例1-3				60	0.76
実施例2-1	MCMB	KB	5	20	0.64
実施例2-2				40	0.61
実施例2-3				60	0.63
実施例3-1	MCMB	KB	10	20	0.48
実施例3-2				40	0.51
実施例3-3				60	0.49
実施例4-1	MCMB	AB	3	20	0.63
実施例4-2				40	0.65
実施例4-3				60	0.57
比較例1	—	—	—	—	0.42
比較例2	—	—	—	—	0.34
比較例3	—	—	—	—	0.40

【0033】表1より、実施例1-1～実施例4-3の各リチウム二次電池用負極活物質を用いた電池において、いずれも比較例1～3の負極活物質を用いた電池よりも高い放電容量比が得られることがわかる。この結果は、本実施例のリチウム二次電池用負極活物質がいずれもリチウム二次電池に高エネルギー密度及び高出力密度を与え、高負荷時においても電池のエネルギー密度及び出力密度を高いまま維持させていることを明らかにしている。また、そのリチウム二次電池用負極活物質の製造におけるメカノケミカル処理工程での処理時間は20分以上で適当であることもわかる。

【0034】また、実施例1-1～実施例1-3の各リチウム二次電池用負極活物質を用いた電池と、実施例4-1～実施例4-3の各リチウム二次電池用負極活物質を用いた電池とにおいて、同じ処理時間のものどうしで放電容量比を比較すると、前者の方が後者よりも大きいことがわかる。この放電容量比の差は、それぞれの子粒子の比表面積及びDBP吸油量の違いによって主として生じたものと考えられる。

【0035】前者では、リチウム二次電池用負極活物質中の子粒子が、 $1270\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、かつ $495\text{m}^3/100\text{g}$ のDBP吸油量を有するケッチェンブラックによりなる。一方、後者では、リチウム二

次電池用負極活物質中の子粒子が、 $61\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、かつ $190\text{m}^3/100\text{g}$ のDBP吸油量を有するアセチレンブラックによりなる。従って、子粒子の比表面積及びDBP吸油量については、前者の方が後者よりも共に大きい。このような子粒子の材質的な違いにより、子粒子の含有量が同じであるにも関わらず、放電容量比に差が生じたものと考えられる。

【0036】さらに、実施例1-1～実施例3-3の各リチウム二次電池用負極活物質を用いた電池の中でも、特に実施例1-1～実施例2-3のリチウム二次電池用負極活物質を用いた電池において、高い放電容量が得られることがわかる。この結果は、子粒子の含有量が(子粒子の全重量/(母粒子の全重量+子粒子の全重量) $\times 100$)の値にして3～5重量%であるリチウム二次電池用負極活物質が特に電池の放電容量を向上させていることを明らかにしている。

【図面の簡単な説明】

【図1】この図は、本実施例のリチウム二次電池用負極活物質を模式的に示す模式断面図である。

【図2】この図は、本実施例のリチウム二次電池用負極活物質の製造において、メカノケミカル処理工程で使用した圧縮摩砕式粉碎機を概略的に示す断面図である。

【図3】この図は、本実施例のリチウム二次電池用負極

活物質の製造において、図2で示される圧縮摩砕式粉碎機により、混合工程で得られた母粒子と子粒子との混合粉末に圧縮力及びせん断力が加えられる様子を示す図である。

【図4】この図は、本実施例のリチウム二次電池用負極活物質の製造において、複合粒子の形成モデルを模式的に示す模式図である。

【図5】この図は、本実施例又は本比較例のリチウム二次電池用負極活物質を用いて作製したリチウム二次電池を概略的に示す断面図である。

【図6】この図は、本実施例のリチウム二次電池用負極

活物質が用いられている負極の構成を模式的に示す断面図である。

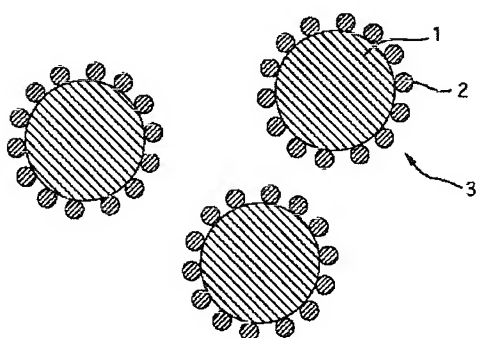
【図7】この図は、本比較例のリチウム二次電池用負極活物質が用いられている負極の構成を模式的に示す断面図である。

【図8】この図は、本実施例又は本比較例のリチウム二次電池用負極活物質を用いて作製した各リチウム二次電池の負荷特性を示すグラフである。

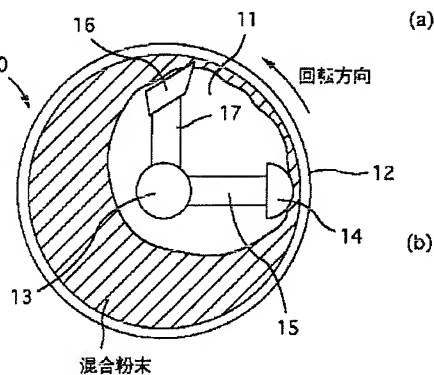
【符号の説明】

1: 母粒子 2: 子粒子 3: 複合粒子

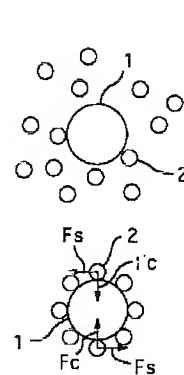
【図1】



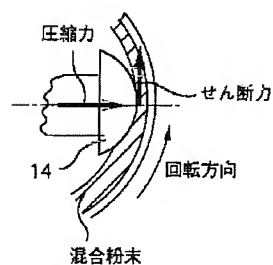
【图2】



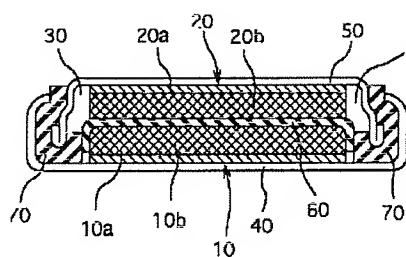
【图4】



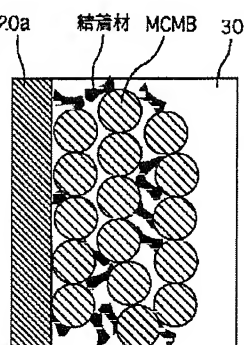
【図3】



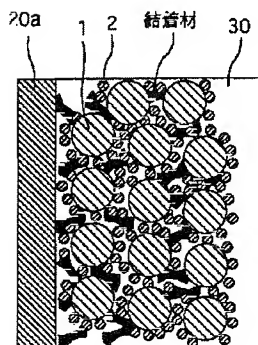
【図5】



【図7】



【图6】



【図8】

